

|  |   |
|--|---|
| <p>1999-347134/29 B05 C03 E17 ASIT 1997.09.18<br/>AS SIBE CATALYSIS INST *WO 9914172-A2<br/>1997.09.18 1997-115478(+1997RU-115478) (1999.03.25) C07C<br/>Catalysts for methyl mercaptan production - comprising tungsten<br/>oxide, potassium aluminate and sodium oxide and/or boron on<br/>alumina (Rus)<br/>C1999-102076 N(JP KR US) R(AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB<br/>GR IE IT LU MC NL PT SE)<br/>Addnl. Data: MASHKINA A V, SAVOSTIN J A, KLADOVA N V<br/>1998.09.15 1998WO-RU00295</p>                          | <p>E(10-E3) N(1-AI, 1-C2)</p>   |
| <p>Catalysts for the production of methyl mercaptan from methanol and<br/>hydrogen sulfide comprise 7.0-12.1 wt.% tungsten oxide (WO<sub>3</sub>), 6.0-<br/>10.0 wt.% potassium aluminate and 0.3-3.0 wt.% sodium oxide and/or<br/>boron on alumina.</p> <p><u>USE</u><br/>Methyl mercaptan is used in the manufacture of methionine,<br/>agrochemicals and other chemicals.</p> <p><u>ADVANTAGE</u><br/>The catalysts give high yields (e.g. 68-85%) with high (e.g. 92-<br/>96%) selectivity for methyl mercaptan.</p> | <p><u>PREFERRED CATALYSTS</u><br/>The alumina has a pore volume of at least 0.06 cm<sup>3</sup>/g in pores of<br/>radius 70-100 nm.</p> <p><u>EXAMPLE</u><br/>A catalyst containing 7% WO<sub>3</sub>, 6% K aluminate and 0.07% Na<sub>2</sub>O<br/>was prepared by impregnating Na<sub>2</sub>O-containing alumina (surface area<br/>350 m<sup>2</sup>/g) sequentially with aqueous solutions of tungsten and<br/>potassium compounds [no details given] and heat-treating the product<br/>[no details given]. When used to convert a 1.7-1.8:1 molar H<sub>2</sub>S:MeOH<br/>mixture at 355-360°C and atmospheric pressure, the catalyst gave an<br/>81% yield with 92% selectivity for methyl mercaptan. (IO)<br/>(11pp367DwgNo.0/0)</p> |
|  | <p>WO 9914172-A</p>   |

**РСТ**

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюро



МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ  
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

|   |           |  |
|---|-----------|--|
| <b>(51) Международная классификация изобретения<sup>6</sup>:</b><br>C07C  | <b>A2</b> | <b>(11) Номер международной публикации:</b> WO 99/14172<br><b>(43) Дата международной публикации:</b> 25 марта 1999 (25.03.99)   |
| <b>(21) Номер международной заявки:</b> PCT/RU98/00295<br><b>(22) Дата международной подачи:</b> 15 сентября 1998 (15.09.98)<br><b>(30) Данные о приоритете:</b> 97115478 18 сентября 1997 (18.09.97) RU<br><b>(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US):</b> ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К.БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК [RU/RU]; 630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5 (RU) [INSTITUT KATALIZA IM. G.K.BORESKOVA SIBIRSKOGO OTDELENIYA ROSSISKOI AKADEMII NAUK, Novosibirsk (RU)].<br><b>(72) Изобретатели; и</b><br><b>(75) Изобретатели / Заявители (только для US):</b> МАШКИНА Анна Васильевна [RU/RU]; 630090 Новосибирск, ул. Терешковой, д. 12, кв. 186 (RU) [MASHKINA Anna Vasilievna, Novosibirsk (RU)].  |           | <b>(81) Указанные государства:</b> JP, KR, US, европейский патент (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Опубликована</b><br>Без отчёта о международном поиске и с повторной публикацией по получении отчёта. |
| <b>(54) Title:</b> CATALYST FOR THE SYNTHESIS OF METHYLMERCAPTAN<br><br><b>(54) Название изобретения:</b> КАТАЛИЗАТОР СИНТЕЗА МЕТИЛМЕРКАПТАНА<br><br><b>(57) Abstract</b><br><br>The present invention relates to catalysts for the synthesis of methylmercaptan which is used in the production of methionine, agricultural chemicals and other chemical compounds. The purpose of this invention is to increase the catalyst activity while maintaining a high selectivity for the methylmercaptan. To this end, the catalyst of the present invention includes the following components: a potassium compound consisting of potassium aluminate $KAlO_2$ ; a tungsten compound consisting of tungsten amorphous oxide (YI) - $WO_3$ ; and an aluminium oxide which has a transport pore volume of at least $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$ with a pore radius of between 70 and 100 nm and contains one element of the group comprising sodium, boron or a mixture thereof. The components of the catalyst are selected in the following amounts: from 7.0 to 12.1 wt.% of tungsten oxide (YI); from 6.0 to 10.0 wt.% of potassium aluminate; from 0.3 to 3.0 wt.% of boron and/or sodium oxide or a mixture thereof; the balance consisting of $Al_2O_3$ . |           |  |

(57) Реферат

Изобретение относится к катализаторам для синтеза метилмеркаптана, используемого в производстве метионина, сельско-хозяйственных химикатов и прочих химических соединений.

Изобретение решает задачу повышения активности катализатора с сохранением высокой селективности по метилмеркаптану.

Поставленная задача решается за счет того, что катализатор содержит соединение калия в виде алумината калия-  $KAlO_2$ ; соединение вольфрама в виде аморфного оксида вольфрама (YF)-  $WO_3$ ; оксид алюминия имеет объем транспортных пор с радиусом 70-100 нм не менее  $0.06 \text{ см}^3/\text{г}$  и содержит один из элементов группы натрия, бора или их смесь, и катализатор имеет следующий состав, мас. %: оксид вольфрама (YF) 7.0-12.1; алуминат калия 6.0-10.0; оксид натрия и/или бор, или их смесь 0.3-3.0;  $Al_2O_3$  - остальное.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

|    |                                   |    |  |    |                           |
|----|-----------------------------------|----|--|----|---------------------------|
| AL | Албания                           | GE | Грузия                                       | MR | Мавритания                |
| AM | Армения                           | GH | Гана   | MW | Малави                    |
| AT | Австрия                           | GN | Гвинея                                       | MX | Мексика                   |
| AU | Австралия                         | GR | Греция                                       | NE | Нигер                     |
| AZ | Азербайджан                       | HU | Венгрия                                      | NL | Нидерланды                |
| BA | Босния и Герцеговина              | IE | Ирландия                                     | NO | Норвегия                  |
| BB | Барбадос                          | IL | Израиль                                      | NZ | Новая Зеландия            |
| BE | Бельгия                           | IS | Исландия                                     | PL | Польша                    |
| BF | Буркина-Фасо                      | IT | Италия                                       | PT | Португалия                |
| BG | Болгария                          | JP | Япония                                       | RO | Румыния                   |
| BJ | Бенин                             | KE | Кения  | RU | Российская Федерация      |
| BR | Бразилия                          | KG | Киргизстан                                   | SD | Судан                     |
| BY | Беларусь                          | KP | Корейская Народно-Демократическая Республика | SE | Швеция                    |
| CA | Канада                            | KR | Республика Корея                             | SG | Сингапур                  |
| CF | Центрально-Африканская Республика | KZ | Казахстан                                    | SI | Словения                  |
| CG | Конго                             | LC | Сент-Люсия                                   | SK | Словакия                  |
| CH | Швейцария                         | LI | Лихтенштейн                                  | SN | Сенегал                   |
| CI | Кот-д'Ивуар                       | LK | Шри-Ланка                                    | SZ | Свазиленд                 |
| CM | Камерун                           | LR | Либерия                                      | TD | Чад                       |
| CN | Китай                             | LS | Лесото                                       | TG | Того                      |
| CU | Куба                              | LT | Литва  | TJ | Таджикистан               |
| CZ | Чешская Республика                | LU | Люксембург                                   | TM | Туркменистан              |
| DE | Германия                          | LV | Латвия                                       | TR | Турция                    |
| DK | Дания                             | MC | Монако                                       | TT | Тринидад и Тобаго         |
| EE | Эстония                           | MD | Республика Молдова                           | UA | Украина                   |
| ES | Испания                           | MG | Мадагаскар                                   | UG | Уганда                    |
| FI | Финляндия                         | MK | Бывшая югославская Республика Македония      | US | Соединённые Штаты Америки |
| FR | Франция                           | ML | Мали   | UZ | Узбекистан                |
| GA | Габон                             | MN | Монголия                                     | VN | Вьетнам                   |
| GB | Великобритания                    |    |  | YU | Югославия                 |
|    |                                   |    |  | ZW | Зимбабве                  |

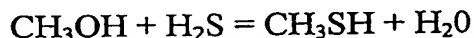
## КАТАЛИЗАТОР СИНТЕЗА МЕТИЛМЕРКАПТАНА

### Область техники

Изобретение относится к катализаторам для синтеза метилмеркаптана, используемого в производстве метионина, сельско-хозяйственных химикатов и прочих химических соединений.

### Предшествующий уровень техники

Одним из способов получения метилмеркаптана является взаимодействие метилового спирта с сероводородом



Реакция осложняется образованием побочных продуктов, что приводит к снижению селективности по метилмеркаптану. Снизить выход побочных продуктов и увеличить селективность по метилмеркаптану удастся проводя процесс при умеренных температурах и избытке сероводорода по отношению к метиловому спирту, а также подбирая подходящие катализаторы. Процесс можно осуществлять в присутствии различных катализаторов.

Катализаторы кислотной природы (оксид алюминия без добавок или модифицированный кислотными добавками, осерненный гидроксид алюминия и др.) высоко активны, [US Pat № 5283369, СО7С 319-08, 1994 ], но для получения метилмеркаптана с высокой селективностью необходимо применять большой избыток сероводорода к метиловому спирту, как правило (4-5) : 1 (мол.), что усложняет технологию.

На катализаторах основного типа высокая селективность по метилмеркаптану достигается при молярном соотношении

сероводорода к метиловому спирту (1.5-2):I. Так, известны катализаторы, представляющие собой оксид алюминия, модифицированный гидроксидами или карбонатами щелочных металлов [EP № 749961, B01J 21/04, 1996]. В их присутствии  
5 наблюдается большой выход побочных продуктов - диметилсульфида и оксидов углерода.

Наиболее эффективным катализатором в производстве метилмеркаптана является оксид алюминия, модифицированный 10-15 мас.% вольфрамата калия. Так, известен катализатор, содержащий  
10 10 мас.%  $K_2WO_4$  на  $Al_2O_3$  [FR Pat. № 2253013, C07C, 1975].

Недостатком этого катализатора является низкая активность по метилмеркаптану.

Наиболее близким к предлагаемому является катализатор [RU Pat. № 1316127, B01J 23/04, 1996], содержащий в своем составе,  
15 мас.%: вольфрамат калия-12-15, оксид бора-2-3.6, оксид алюминия-остальное, полученный методами смешения или пропитки. По [RU Pat. № 1608923, B01J 37/02, 1996] для получения катализатора указанного состава необходимо использовать алюмоборидный носитель, имеющий удельный объем пор с радиусом более 100 нм  
20 0.08-0.13  $см^3/г$ . Для реализации производства метилмеркаптана большой мощности требуется более активный катализатор.

### Раскрытие изобретения

Задача, решаемая данным изобретением, заключается в  
25 повышении активности катализатора с сохранением высокой селективности по метилмеркаптану.

Поставленная задача решается за счет того, что катализатор содержит соединение калия в виде алюмината калия-  $KAlO_2$ ;

соединение вольфрама в виде аморфного оксида вольфрама (YI)-  
WO<sub>3</sub>; оксид алюминия имеет объем транспортных пор с радиусом  
70-100 нм не менее 0.06 см<sup>3</sup>/г и содержит один из элементов группы  
натрия, бора или их смесь, и катализатор имеет следующий состав,  
5 мас. %: оксид вольфрама (YI) 7.0-12.1; алюминат калия 6.0-10.0;  
оксид натрия и/или бор, или их смесь 0.3-3.0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - остальное.

Таким образом, предлагаемый катализатор характеризуется  
рядом существенных признаков:

- соединение калия в катализаторе находится в виде алюмината  
10 калия;
- соединение вольфрама - в виде аморфного оксида вольфрама  
(YI);
- оксид алюминия имеет объем транспортных пор с радиусом  
70-100 нм не менее 0.06 см<sup>3</sup>/г и содержит один из элементов группы  
15 натрия, бора или их смесь.

Катализатор имеет следующий состав, мас. % : оксид  
вольфрама (YI) 7.0-12.1 ; алюминат калия 6.0-10.0; оксид натрия  
и/или бор 0.3-3.0; оксид алюминия - остальное.

Предложенная совокупность признаков позволяет повысить  
20 активность катализатора при сохранении высокой селективности по  
метилмеркаптану.

Катализатор готовят методом пропитки, либо смешением. Для  
приготовления катализатора методом пропитки используют оксид  
алюминия с поверхностью 300-350 м<sup>2</sup>/г, содержащий 0.07-0.16 мас. %  
25 оксида натрия, а также содержащий 0.4-3.2 мас. % бора или не  
содержащий бора. Оксид алюминия пропитывают растворами  
соединений вольфрама и калия, проводят термообработку. При  
приготовлении катализатора методом смешения катализаторную

шихту, содержащую гидроксид алюминия, кислоту, соединения вольфрама, калия и при необходимости бор, пластифицируют, формуют и подвергают термообработке.

5

### Варианты осуществления изобретения

#### Пример 1.

Для приготовления катализатора оксид алюминия с удельной поверхность  $350\text{ м}^2/\text{г}$  и содержащий оксид натрия, пропитывают последовательно водными растворами соединений вольфрама и калия и подвергают термообработке. Состав катализатора, мас. %:

10 оксида вольфрама - 7.0, алюминат калия - 6.0, оксида натрия - 0.07, оксид алюминия - остальное.

#### Пример 2.

Аналогичен примеру 1, только оксид алюминия содержит бор.

15 Состав катализатора, мас. %, : оксид вольфрама - 10.6, алюминат калия - 6.0, оксид натрия - 0.07, бор - 0.3, оксид алюминия - остальное.

#### Пример 3.

Аналогичен примеру 2. Состав катализатора, мас. %: оксид вольфрама - 10.2, алюминат калия - 8.3, бор - 1.24, оксид натрия - 0.135,

20 оксид алюминия - остальное.

#### Пример 4.

Аналогичен примеру 2. Состав катализатора, мас. %: оксида вольфрама составляет - 12.1, алюминат калия - 10.0, бор - 3.0, оксид натрия - 0.14, оксид алюминия - остальное.

25

#### Пример 5.

Для приготовления катализатора смешивают гидроксид алюминия, содержащий натрий, с борной кислотой и соединениями

калия и вольфрама. Смесь пластифицируют, формуют и подвергают термообработке. Состав катализатора, мас.%,: оксид вольфрама-10.5, алюминат калия- 8.5, бор- 0.65, оксид натрия- 0.09, оксид алюминия-остальное.

5           Пример 6.

Аналогичен примеру 5, только используют уксусную кислоту. Состав катализатора, мас.%,: оксид вольфрама - 10.6, алюминат калия- 8.0, оксид натрия- 0.04, оксид алюминия-остальное.

          Пример 7.

10          Аналогичен примеру 6. Состав катализатора, мас.%,: оксид вольфрама- 7.1, алюминат калия- 9.5, оксид натрия- 0.07, оксид алюминия-остальное.

          Примеры 8-9 приведены для сравнения.

          Пример 8.

15          Аналогичен примеру 1, только в катализаторе нет вольфрама. Состав катализатора, мас.%,: алюминат калия -9.0, оксид натрия - 0.07, оксид алюминия - остальное.

          Пример 9.

20          Аналогичен примеру 1, только в катализаторе нет алюмината калия. Состав катализатора, мас.%,: оксид вольфрама-10.7, оксид натрия - 0.07, оксид алюминия - остальное.

Распределение в катализаторе пор по размерам определяют методом ртутной порометрии на поромере 2000 фирмы «Carlo-Erva» (Италия). Активность катализаторов размером 4-6.4 мм определяют в  
25          процессе синтеза метилмеркаптана из метилового спирта и сероводорода на проточной установке при атмосферном давлении, температуре 355-360 °С, мольном соотношении  $H_2S : CH_3OH = 1.7 - 1.8$  и различных временах контакта. Время контакта определяют по



отношению объема катализатора в реакторе к объему газообразных метилового спирта и сероводорода пропускаемых через слой катализатора в мл/сек ( $P=0.1$  МПа,  $T=20$  °C). По результатам хроматографического анализа продуктов реакции рассчитывают конверсию метилового спирта в %, выход метилмеркаптана, в моль.% и селективность по метилмеркаптану, равную отношению выхода метилмеркаптана к конверсии, в %. Активность катализатора оценивают по константе скорости образования метилмеркаптана,  $K, \text{сек}^{-1}$ . Производительность выражают в молях метилмеркаптана, образовавшегося на 1л катализатора в час.

Результаты испытания катализаторов при времени контакта 8.4 с приведены в табл.1.

Как видно из приведенных примеров, катализаторы, содержащие, мас.-%: 6.0-10.0 алюмината калия, 7.0-12.1 аморфного оксида вольфрама (VI) показывают более высокую активность, чем у известных катализаторов, которые представляют собой оксид алюминия, промотированный вольфрамом калия, при сохранении высокой селективности по метилмеркаптану. В приготовленных по изобретению катализаторах может не быть бора или его содержание составляет 0.3-3.0 мас.%, причем бор внедрен в решетку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образуя связи Al-O-B-O-Al. Активный катализатор имеет объем транспортных пор с радиусом 70-100 нм не менее  $0.06 \text{ см}^3/\text{г}$ , при меньшем содержании транспортных пор поставленная задача не достигается. Катализаторы основного типа, содержащие только калий, но в которых отсутствует вольфрам, недостаточно активны, а катализаторы кислотного типа, содержащие только вольфрам, низкоселективны по метилмеркаптану. Предлагаемый нами катализатор, содержащий отдельно соединения калия и вольфрама,

обладает повышенной активностью и высокой селективностью по метилмеркаптану по сравнению с известными катализаторами.

### **Промышленная применимость**

- 5        Как видно из примеров и таблицы предлагаемый катализатор обладает высокой активностью и селективностью и может найти промышленное применение в синтезе метилмеркаптана из метилового спирта и сероводорода, используемого в синтезе метионина и других химических соединений.

10

Таблица 1

| № примера | Метод приготовления катализатора  | Содержание в катализаторе, мас. % |                   |      | Объем пор с $r=70-100$ нм, см <sup>3</sup> /г |      | Выход метилмеркаптана, мол. % | Селективность по метилмеркаптану, мол. % | Активность катализатора, $K \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup> | Производительность по метилмеркаптану, моль/л час |
|-----------|---|-----------------------------------|-------------------|------|---|------|-------------------------------|--|---|---|
|           |   | W0 <sub>3</sub>                   | KAIO <sub>2</sub> | B    | Na <sub>2</sub> O                             |      |                               |  |   |   |
| 1         | Пропитка  | 7.0                               | 6.0               | 0    | 0.07  | 0.10 | 81                            | 92                                       | 19.7  | 15.0  |
| 2         | Пропитка  | 10.6                              | 6.0               | 0.3  | 0.07  | 0.10 | 85                            | 92                                       | 22.6  | 18.5  |
| 3         | Пропитка  | 10.2                              | 8.3               | 1.24 | 0.135   | 0.08 | 75                            | 93                                       | 16.5  | 12.8  |
| 4         | Пропитка  | 12.1                              | 10.0              | 3.0  | 0.14  | 0.06 | 65                            | 96                                       | 12.5  | 10.1  |
| 5         | Смешение  | 10.5                              | 8.5               | 0.65 | 0.09  | 0.08 | 73                            | 94                                       | 15.6  | 12.4  |
| 6         | Смешение  | 10.6                              | 8.0               | 0    | 0.04  | 0.10 | 70                            | 94                                       | 22.0  | 18.0  |
| 7         | Смешение  | 7.1                               | 9.5               | 0    | 0.07  | 0.10 | 68                            | 94                                       | 13.6  | 11.0  |
| 8         | Пропитка (аналог)   | 0                                 | 9.0               | 0    | 0.07  | 0.10 | 55                            | 94                                       | 9.5   | 7.5   |
| 9         | Пропитка (аналог)   | 10.7                              | 0                 | 0    | 0.07  | 0.10 | 47                            | 50                                       | 7.5   | 6.4   |
| 10        | Прототип [7]<br>15% K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3.6% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                   |                   |      |   |      | 62                            | 93                                       | 11.5  | 9.1   |

∞

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор для получения метилмеркаптана из метилового спирта и сероводорода, включающий в свой состав соединения калия, вольфрама, бор, оксид алюминия, отличающийся тем, что соединение калия находится в виде алюмината калия, соединение вольфрама в виде аморфного оксида вольфрама (УІ); оксид алюминия содержит один из элементов группы натрия, бора или их смесь и катализатор имеет следующий состав, мас. % :

|                        |            |
|------------------------|------------|
| оксид вольфрама (УІ)   | 7.0-12.1   |
| алюминат калия         | 6.0-10.0   |
| оксид натрия и/или бор | 0.3-3.0    |
| оксид алюминия -       | остальное. |

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что оксид алюминия имеет объем транспортных пор с радиусом 70-100 нм не менее 0.06 см<sup>3</sup>/г.

**РСТ**ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюроМЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ  
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

|  |    |   |
|--|----|---|
| (51) Международная классификация изобретения <sup>6</sup> : B01J 23/30, C07C 319/08 // (B01J 23/30, 101:32, 103:10, 101:20)  | A3 | (11) Номер международной публикации: WO 99/14172<br>(43) Дата международной публикации: 25 марта 1999 (25.03.99)  |
| <p>(21) Номер международной заявки: РСТ/RU98/00295</p> <p>(22) Дата международной подачи: 15 сентября 1998 (15.09.98)</p> <p>(30) Данные о приоритете: 97115478 18 сентября 1997 (18.09.97) RU</p> <p>(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US): ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К.БОРЕСКО-ВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК [RU/RU]; 630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5 (RU) [INSTITUT KATALIZA IM. G.K.BORESKOVA SIBIRSKOGO OTDELENIYA ROSSPSKOI AKADEMII NAUK, Novosibirsk (RU)].</p> <p>(72) Изобретатели; и</p> <p>(75) Изобретатели / Заявители (только для US): МАШКИНА Анна Васильевна [RU/RU]; 630090 Новосибирск, ул. Терешковой, д. 12, кв. 186 (RU) [MASHKI-</p>  |    | <p>NA, Anna Vasilievna, Novosibirsk (RU)]. САВОСТИН Юрий Алексеевич [RU/RU]; 630090 Новосибирск, Цветной проезд, д. 7, кв. 31 (RU) [SAVOSTIN, Jury Alexeevich, Novosibirsk (RU)]. КЛАДОВА Наталья Владимировна [RU/RU]; 630057 Новосибирск, ул. Универсальная, д. 6, кв. 34 (RU) [KLADOVA, Nataliya Vladimirovna, Novosibirsk (RU)].</p> <p>(81) Указанные государства: JP, KR, US, европейский патент (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Опубликована<br/>С отчётом о международном поиске.</p> <p>(88) Дата публикации отчёта о международном поиске: 10 июня 1999 (10.06.99)</p> |
| <p>(54) Title: CATALYST FOR THE SYNTHESIS OF METHYLMERCAPTAN</p> <p>(54) Название изобретения: КАТАЛИЗАТОР СИНТЕЗА МЕТИЛМЕРКАПТАНА</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention relates to catalysts for the synthesis of methylmercaptan which is used in the production of methionine, agricultural chemicals and other chemical compounds. The purpose of this invention is to increase the catalyst activity while maintaining a high selectivity for the methylmercaptan. To this end, the catalyst of the present invention includes the following components: a potassium compound consisting of potassium aluminate <math>KAlO_2</math>; a tungsten compound consisting of tungsten amorphous oxide (YI) - <math>WO_3</math>; and an aluminium oxide which has a transport pore volume of at least <math>0.06 \text{ cm}^3/\text{g}</math> with a pore radius of between 70 and 100 nm and contains one element of the group comprising sodium, boron or a mixture thereof. The components of the catalyst are selected in the following amounts: from 7.0 to 12.1 wt.% of tungsten oxide (YI); from 6.0 to 10.0 wt.% of potassium aluminate; from 0.3 to 3.0 wt.% of boron and/or sodium oxide or a mixture thereof; the balance consisting of <math>Al_2O_3</math>.</p> |    |   |

Изобретение относится к катализаторам для синтеза метилмеркаптана, используемого в производстве метионина, сельско-хозяйственных химикатов и прочих химических соединений.

Изобретение решает задачу повышения активности катализатора с сохранением высокой селективности по метилмеркаптану.

Поставленная задача решается за счет того, что катализатор содержит соединение калия в виде алюмината калия-  $\text{KAlO}_2$ ; соединение вольфрама в виде аморфного оксида вольфрама (YI)-  $\text{WO}_3$ ; оксид алюминия имеет объем транспортных пор с радиусом 70-100 нм не менее  $0.06 \text{ см}^3/\text{г}$  и содержит один из элементов группы натрия, бора или их смесь, и катализатор имеет следующий состав, мас. %: оксид вольфрама (YI) 7.0-12.1; алюминат калия 6.0-10.0; оксид натрия и/или бор, или их смесь 0.3-3.0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - остальное.

#### ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

|    |                                   |    |  |    |                           |
|----|-----------------------------------|----|--|----|---------------------------|
| AL | Албания                           | GE | Грузия                                       | MR | Мавритания                |
| AM | Армения                           | GH | Гана   | MW | Малави                    |
| AT | Австрия                           | GN | Гвинея                                       | MX | Мексика                   |
| AU | Австралия                         | GR | Греция                                       | NE | Нигер                     |
| AZ | Азербайджан                       | HU | Венгрия                                      | NL | Нидерланды                |
| BA | Босния и Герцеговина              | IE | Ирландия                                     | NO | Норвегия                  |
| BB | Барбадос                          | IL | Израиль                                      | NZ | Новая Зеландия            |
| BE | Бельгия                           | IS | Исландия                                     | PL | Польша                    |
| BF | Буркина-Фасо                      | IT | Италия                                       | PT | Португалия                |
| BG | Болгария                          | JP | Япония                                       | RO | Румыния                   |
| BJ | Бенин                             | KE | Кения  | RU | Российская Федерация      |
| BR | Бразилия                          | KG | Киргизстан                                   | SD | Судан                     |
| BY | Беларусь                          | KP | Корейская Народно-Демократическая Республика | SE | Швеция                    |
| CA | Канада                            | KR | Республика Корея                             | SG | Сингапур                  |
| CF | Центрально-Африканская Республика | KZ | Казахстан                                    | SI | Словения                  |
| CG | Конго                             | LC | Сент-Люсия                                   | SK | Словакия                  |
| CH | Швейцария                         | LI | Лихтенштейн                                  | SN | Сенегал                   |
| CI | Кот-д'Ивуар                       | LK | Шри-Ланка                                    | SZ | Свазиленд                 |
| CM | Камерун                           | LR | Либерия                                      | TD | Чад                       |
| CN | Китай                             | LS | Лесото                                       | TG | Того                      |
| CU | Куба                              | LT | Литва  | TJ | Таджикистан               |
| CZ | Чешская Республика                | LU | Люксембург                                   | TM | Туркменистан              |
| DE | Германия                          | LV | Латвия                                       | TR | Турция                    |
| DK | Дания                             | MC | Монако                                       | TT | Тринидад и Тобаго         |
| EE | Эстония                           | MD | Республика Молдова                           | UA | Украина                   |
| ES | Испания                           | MG | Мадагаскар                                   | UG | Уганда                    |
| FI | Финляндия                         | MK | Бывшая югославская Республика Македония      | US | Соединенные Штаты Америки |
| FR | Франция                           | ML | Мали   | UZ | Узбекистан                |
| GA | Габон                             | MN | Монголия                                     | VN | Вьетнам                   |
| GB | Великобритания                    |    |  | YU | Югославия                 |
|    |                                   |    |  | ZW | Зимбабве                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/RU 98/00295

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <sup>6</sup>:

B01J 23/30, C07C 319/08 // (B01J 23/30, 101:32, 103:10, 101:20)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/30, 23/04, 21/04, 21/02 ; C07C 319/08, 321/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | SU 1316127 A1 (INSTITUT KATALIZA SO AN SSSR et al),<br>20 October 1996 (20.10.96)  | 1-2                   |
| A         | EP 0564706 A1 (ELF ATOCHEM NORTH AMERICA, INC), 13 October 1993<br>(13.10.93)  | 1-2                   |
| A         | RU 2056940 C1 (SPETSIALNOE KONSTRUKTORSKO-TEKHNOLOGICHE-<br>SKOE BJURO KATALIZATOROV S OPYTNYM ZAVODOM et al),<br>27 March 1996 (27.03.96) | 1-2                   |
| A         | FR 2735773 A1 (RHONE POULENC NUTRITION ANIMALE),<br>27 December 1996 (27.12.96)  | 1-2                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 February 1999 (18.02.99)

Date of mailing of the international search report  
10 March 1999 (10.03.99)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No. RU

Telephone No.

# ОТЧЁТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №  
PCT/RU 98/00295

## А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

B01J 23/30, C07C 319/08 // (B01J 23/30, 101:32, 103:10, 101:20)

Согласно международной патентной классификации (МПК-6)

## В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-6:

B01J 23/30, 23/04, 21/04, 21/02; C07C 319/08, 321/04

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):

## С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

| Категория* | Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей  | Относится к пункту № |
|------------|--|----------------------|
| A          | SU 1316127 A1 (ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА СО АН СССР и др.) 20.10.96  | 1-2                  |
| A          | EP 0564706 A1 (ELF ATOCHEM NORTH AMERICA, INC.) 13.10.93   | 1-2                  |
| A          | RU 2056940 C1 (СПЕЦИАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ БЮРО КАТАЛИЗАТОРОВ С ОПЫТНЫМ ЗАВОДОМ и др.) 27.03.96 | 1-2                  |
| A          | FR 2735773 A1 (RHONE POULENC NUTRITION ANIMALE) 27.12.96   | 1-2                  |

☐ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

\* Особые категории ссылочных документов:

"А" документ, определяющий общий уровень техники

"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее

"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"Р" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета

"Т" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень

"У" документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории

"&" документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска  
18 февраля 1999 (18.02.99)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске  
10 марта 1999 (10.03.99)

Наименование и адрес Международного поискового органа:

Федеральный институт промышленной собственности

Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1

Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

Н.Путова

Телефон №: (095)240-5888

Форма PCT/ISA/210 (второй лист) (июль 1992)



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox**